

В. ПЕРШКЕ и студ. ЧУФАРОВ.

Распределение смеси веществ между двумя несмешивающимися растворителями.

W. Nernst выдвинул положение, что при распределении смеси веществ между 2 несмешивающимися растворителями каждый сорт молекул распределяется так, как если-бы все другие сорта молекул отсутствовали, т.-е. сохраняет свой коэффициент распределения и в том случае, когда наряду с ним распределяется какой либо другой сорт молекул.

Насколько нам было известно (март 1923 г.) опытного подтверждения это положение не получило, повидимому в силу большой трудности подобрать четыре не реагирующих между собою вещества, два растворителя и два растворимых, и еще при условии, что два из них должны удобно определяться аналитически, каждое в присутствии трех других.

Нами было испробовано очень много различных комбинаций, причем, чтобы избежать осложняющего влияния диссоциации, использовались неэлектролиты и слабые электролиты; трудность выбора осложнялась для нас еще ограниченностью названий имевшихся у нас в лаборатории веществ, особенно вполне химически чистых.

После многих проб выбраны были две пары растворителей— вода — амиловый спирт и вода — эфир и пара растворимых — перекись водорода и уксусная кислота; вода употреблялась обычная дистиллированная, с электропроводностью порядка 10^{-5} ; амиловый спирт (смесь изомеров) — отогнанная при 127° — 130° фракция, одной перегонки для всей серии опытов; эфир — марки «pro narcosi», фирмы Albany Chemical Co, N. Y., с точкой кипения от 34° до 36° ; уксусная кислота Kahlbaum'a и перекись водорода — 3% раствор марки Midori Chemical Co.

Опыты производились при комнатной t° 15° C, остававшейся неизменной во время работы в пределах $\pm 1^{\circ}$; растворители предварительно взаимно насыщались друг другом, чтобы избежать изменения объемов при взбалтывании вследствие взаимного их растворения, довольно значительного у выбранных растворителей; объемы

обоих слоев, водного и не водного, измерялись мерным цилиндром с точностью до 1 cc до и после взбалтывания, чтобы убедиться в их неизменности. Взбалтывание производилось в делительной воронке, руками, по возможности одинаково каждый раз.

Вещества всегда растворялись в воде; после извлечения другим растворителем, слои разделялись делительной воронкой и проба водного раствора титровалась (3 раза по 5 cc) — уксусная кислота раствором едкого кали в присутствии фенол — фталейна, а перекись водорода — марганцово-кислым калием в присутствии серной кислоты. Оставшийся по взятии проб водный раствор снова взбалтывался с равным об'емом чистого второго растворителя и т. д.

Контрольными опытами устанавливалась сперва возможность определения одного растворимого в присутствии другого и затем определялись коэффициенты распределения сперва порознь, а затем в смеси.

И с т е м а — растворители вода и амиловый спирт, растворимые— H_2O_2 и CH_3COOH .

По взаимном насыщении растворителей приготовлены были водные растворы: приблиз. $1/4$ N раствор CH_3COOH и приблиз. $1/10$ N раствор H_2O_2 ; для титрования употреблялись прибл. $1/10$ N раствор KOH и прибл. $1/40$ N раствор $KMnO_4$.

Контрольные опыты на возможность аналитического определения одного вещества в присутствии другого:

Т а б л и ц а 1 - а я.

1. Определение CH_3COOH в присутствии H_2O_2 (растворы насыщены $C_5H_{11}OH$)

| | |
|---|---------------|
| $2\frac{1}{2}$ cc CH_3COOH | 52,8 cc KOH |
| $2\frac{1}{2}$ cc H_2O_2 | 0,35 " " |
| $2\frac{1}{2}$ cc $CH_3COOH + 2\frac{1}{2}$ cc H_2O_2 | 53,2 " " |

2. Определение H_2O_2 в присутствии CH_3COOH (растворы насыщены $C_5H_{11}OH$)

| | |
|---|-------------------|
| $2\frac{1}{2}$ cc H_2O_2 | 17,25 cc $KMnO_4$ |
| $2\frac{1}{2}$ cc CH_3COOH | 0,1 " " |
| $2\frac{1}{2}$ cc $H_2O_2 + 1\frac{1}{4}$ cc CH_3COOH | 17,75 " " |
| $2\frac{1}{2}$ cc $H_2O_2 + 2\frac{1}{2}$ cc CH_3COOH | 18,05 " " |
| 1 cc H_2SO_4 | 0 " " |

3. Определение H_2O_2 в присутствии CH_3COOH (растворы не содержат $C_5H_{11}OH$)

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| 5 cc H_2O_2 | 27,65 cc $KMnO_4$ |
| 5 cc $H_2O_2 + 5$ cc CH_3COOH | 27,60 cc " , |

Выводы из таблицы 1-ой:

1) На $2\frac{1}{2}$ сс раствора H_2O_2 (требующие 17,25 сс KMnO_4) расходуется 0,35 сс KOH ; поэтому в полученные при совместном распределении H_2O_2 и CH_3COOH числа сс KOH вносилась поправка со знаком минус из расчета 0,35 на 17,25 сс KMnO_4 (см. табл. 4-ю).

2) При определении H_2O_2 в присутствии CH_3COOH расходуется лишних 0,8 сс KMnO_4 на $2\frac{1}{2}$ сс CH_3COOH ; т. к. при титровании одной CH_3COOH и одной H_2SO_4 не потребляется KMnO_4 и т. к. в отсутствии амилового спирта разницы в 0,8 сс не наблюдается, то можно сделать заключение, что излишек KMnO_4 идет на окисление $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при совместном действии H_2O_2 и KMnO_4 ; поправка, которую приходится вводить в числа сс KMnO_4 , потребных для титрования H_2O_2 (табл. 3 и 4) вычисляется след. обрз.: на $2\frac{1}{2}$ сс насыщ. раствора $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ требуется 0,8 сс KMnO_4 ; на бравшиеся для определения пробы в 5 сс потребляется 1,6 сс KMnO_4 , каковое число и должно вычитаться из всех чисел сс KMnO_4 .

Т а б л и ц а 2 - а я.

Определение коэффициента распределения CH_3COOH между H_2O и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

Раствор $70 \text{ см}^3 \frac{1}{1} \text{ N } \text{CH}_3\text{COOH} + 70 \text{ см}^3 \text{H}_2\text{O}$.

| №№ взбал- тываний. | Об'емы водного слоя. | | Об'емы спирт. слоя. | | Число сс KOH на 5 сс раств. | Коэффиц. $K = \frac{A}{W}$ |
|-----------------------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|--|--|
| | До взбалт. | После взбалт. | До взбалт. | После взбалт. | | |
| 1 | 140 | 135 | 140 | 145 | 27,2 | 0,926 0,931 0,921 0,900 Средн. 0,920 |
| 2 | 120 | 116 | 120 | 124 | 14,1 | |
| 3 | 101 | 99 | 101 | 103 | 7,3 | |
| 4 | 78 | 77 | 78 | 79 | 3,8 | |
| 5 | 62 | 61 | 62 | 63 | 2,0 | |
| | | | | | | Средн. 0,920 |

Полученная величина 0,920 в точности совпадает с ранее найденным Herz'ом и Fischer'ом¹⁾.

¹⁾ Ber. Chem. Ges. 37 (1904) 4746 и 38 (1905) 1138.

Т а б л и ц а 3 - я.

Определение коэффициента распределения H_2O_2 между H_2O и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

Раствор $70 \text{ cm}^3 \text{ } ^{1/1} \text{ N } \text{H}_2\text{O}_2 + 70 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$.

| №№ взбал- тываний. | Об'емы водного слоя. | | Об'емы спирт. слоя. | | Число сс KMnO ₄ на 5 сс водн. раствора. | Поправка. | Корректи- рованн. число сс KMnO ₄ . | Кoeffиц. $K = \frac{A}{W}$ |
|-----------------------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|---|-----------|---|----------------------------------|
| | До взбалт. | После взбалт. | До взбалт. | После взбалт. | | | | |
| 1 | 140 | 142 | 140 | 138 | 18,1 | —1,6 | 16,5 | 0,140 0,141 0,144 0,144 |
| 2 | 126 | 126 | 126 | 126 | 16,1 | —1,6 | 14,5 | |
| 3 | 110 | 110 | 110 | 110 | 14,3 | —1,6 | 12,7 | |
| 4 | 95 | 95 | 95 | 95 | 12,7 | —1,6 | 11,1 | |
| 5 | 74 | 73 | 74 | 75 | 11,3 | —1,6 | 9,7 | |
| Средн. 0,142 | | | | | | | | |

Полученная величина 0,142 в точности совпадает с полученной Calvert²⁾om¹⁾).

Т а б л и ц а 4 - а я.

Определение коэффициентов распредел. в смеси H_2O_2 и CH_3COOH между H_2O и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

Раствор для определения: $110 \text{ сс } ^{1/1} \text{ N } \text{H}_2\text{O}_2 + 110 \text{ сс } ^{1/1} \text{ N } \text{CH}_3\text{COOH}$.

| №№ взбал. | Об'емы водн. слоя. | | Об'емы спирт. слоя. | | Число сс KMnO ₄ на 5 сс раств. | Корректир. число сс KMnO ₄ . | K для H_2O_2 | Число сс KOH на 5 сс раств. | Поправка. | Коррект. число сс KOH. | K для CH_3COOH . |
|--------------|--------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---|---|------------------------------|-----------------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------------------|
| | до взбал. | после взбал. | до взбал. | после взбал. | | | | | | | |
| 1 | 220 | 214 | 220 | 226 | 17,45 | 15,85 | 0,120 | 27,45 | —0,35 | 27,1 | 0,943 |
| 2 | 181 | 181 | 176 | 186 | 15,75 | 14,15 | | 14,25 | —0,30 | 13,95 | |
| 3 | 142 | 140 | 142 | 145 | 14,15 | 12,55 | 0,128 | 7,50 | —0,30 | 7,20 | 0,940 |
| 4 | 110 | 109 | 110 | 111 | 12,75 | 11,15 | 0,126 | 3,95 | —0,25 | 3,70 | 0,946 |
| 5 | 78 | 77 | 78 | 79 | 11,35 | 9,75 | 0,144 | 2,15 | —0,25 | 1,90 | 0,946 |
| Средн. 0,130 | | | | | | | | Средн. 0,944 | | | |

Разности коэффициентов: 0,142 и 0,130; 0,920 и 0,944; лежат в пределах ошибок опыта.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 38 (1901) 513.

И с и с т е м а — растворители H_2O и $(C_2H_5)_2O$, растворимые H_2O_2 и CH_3COOH .

По взаимном насыщении растворителей приготовлены были водные растворы: припл. $1/1$ N CH_3COOH и припл. $1/45$ N H_2O_2 ; для аналитических определений служили растворы: припл. $1/10$ N KOH и $1/100$ N $KMnO_4$.

Контрольные опыты на возможность аналитического определения одного растворимого в присутствии другого дали такие результаты:

Т а б л и ц а 5 - а я.

1. Определение CH_3COOH в присуевствии H_2O_2 :

5 сс раствора CH_3COOH 9,85 сс KOH.

5 сс „ „ H_2O_2 0,50 „ „

5 сс CH_3COOH + 5 сс H_2O_2 10,35 „ „

2. Определение H_2O_2 в присутствии CH_3COOH .

5 сс раств. H_2O_2 15,60 сс $KMnO_4$.

5 сс „ „ CH_3COOH 0,10 „ „

1 сс „ „ H_2SO_4 0,0 „ „

5 сс „ „ H_2O_2 + 5 сс раств. CH_3COOH 15,75 „ „

Вывод из таблицы 5-ой:

1) 5 сс раствора H_2O_2 (требующие 15,6 сс $KMnO_4$) берут излишек в 0,5 сс KOH; поэтому в числа сс KOH, полученные при совместном распределении H_2O_2 и CH_3COOH , вносилась поправка со знаком минус, из расчета 0,5 сс на 15,6 сс $KMnO_4$ (соответствующие 5 сс H_2O_2).

2) На определение H_2O_2 присутствие CH_3COOH не влияет.

Т а б л и ц а 6 - а я.

Определение коэффициента распределения H_2O_2 между водой и эфиром.

Раствор: 60 см³ раствора H_2O_2 + 60 сс H_2O .

Объемы эфирного и водного слоев до и после взбалтываний не изменялись.

| № взбал. | Число сс $KMnO_4$ на 5 сс водного раствора. | $K = \frac{A_e}{W}$ |
|----------|---|---------------------|
| 1 | 6,85 | 0,038 |
| 2 | 6,6 | 0,048 |
| 3 | 6,3 | 0,041 |
| 4 | 6,05 | 0,043 |
| 5 | 5,8 | 0,045 |
| 6 | 5,55 | |
| | | Средн. 0,043 |

Литературных данных. насколько нам известно, о распределении H_2O_2 между водой и эфиром не имеются.

Т а б л и ц а 7 - а я.

Определение коэффициента распределения CH_3COOH между водой и эфиром.

Раствор: 60 cm^3 раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + 60 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

Объемы слоев до и после взбалтывания без изменения.

| №№ взбалт. | Число cc 5 КОН на cc водного раствора. | $K = \frac{A_e}{W}$ |
|------------|--|---------------------|
| 1 | 27,5 | 0,490 |
| 2 | 18,45 | 0,447 |
| 3 | 12,75 | 0,466 |
| 4 | 8,70 | 0,462 |
| 5 | 5,95 | 0,487 |
| 6 | 4,00 | Средн. 0,470 |

Найденная величина—0,470—несколько отлична от полученной Morgan'ом и Benson'ом¹⁾ —0,530, что повидимому об'ясняется другой температурой опыта, которая у названных исследователей была 25° C.

Т а б л и ц а 8 - а я.

Определение коэффициентов распределения в смеси H_2O_2 и CH_3COOH между водой и эфиром.

Раствор: 100 cc раствора $\text{H}_2\text{O}_2 + 100 \text{ cc}$ раствора CH_3COOH .

Объемы слоев водного и эфирного до и после взбалтывания неизменны.

| №№ взбалт. | Число cc KMnO ₄ на 5 cc водн. раствора. | $K = \frac{A_e}{W}$ для H_2O_2 . | Число cc 5 cc водн. раствора. | Поправка. | Коррект. число cc КОН на 5 cc раств. | $K = \frac{A_e}{W}$ для CH_3COOH . |
|------------|---|---|-------------------------------------|-----------|---|--|
| 1 | 7,5 | 0,042 | 26,9 | —0,25 | 26,65 | 0,476 |
| 2 | 7,2 | 0,043 | 18,3 | —0,25 | 18,05 | 0,473 |
| 3 | 6,9 | 0,045 | 12,45 | —0,2 | 12,25 | 0,484 |
| 4 | 6,6 | 0,048 | 8,45 | —0,2 | 8,25 | 0,487 |
| 5 | 6,3 | 0,041 | 5,75 | —0,2 | 5,55 | 0,528 |
| 6 | 6,05 | | 3,85 | —0,2 | 3,65 | Средн. 0,490 |
| | | Средн. 0,044 | | | | |

¹⁾ Z. f. anorg. Ch., 55, (1907), 356

Разности коэффициентов — 0,043 и 0,044, 0,470 и 0,490 лежат в пределах ошибок опытов.

Так. образ. положение Nernst,а о независимости распределения веществ может считаться подтвержденным опытным изучением вышеприведенных двух систем.

В работе по подысканию подходящих комбинаций веществ и в определении их коэффициентов распределения между самыми разнообразными растворителями и водой принимали участие студенты-практиканты лаборатории О. А. Есин, К. Н. Шабалин, М. М. Утехина и др., собравшие большой фактический материал и обнаружившие некоторые интересные факты, ждущие еще своей разработки; благодаря такому коллективному характеру предварительной работы по изучению отдельных растворителей и растворимых, работа наша могла быть выполнена в короткий срок.

Екатеринбург, 12 сентября 1923 г.

Zusammenfassung.

Es wird experimentell das Nernst'sche Gesetz bestätigt, dass bei der Verteilung eines Gemisches zwischen zwei nichtmischbaren Lösungsmitteln, jedes Stoff verteilt sich mit seinem eigenem Verteilungskoeffizienten, unabhängig von den anderen Stoffen.
